

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月19日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-335052  
Application Number:

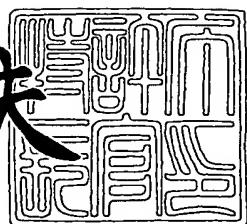
[ST. 10/C] : [JP2002-335052]

出願人 ソニー株式会社  
Applicant(s):

2003年8月7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3063575

【書類名】 特許願

【整理番号】 0290572204

【提出日】 平成14年11月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 川瀬 賢一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 高田 智雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 宮木 幸夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100098785

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019482

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 負極およびそれを用いた電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 負極集電体と、

この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化している負極活物質層と、

この負極活物質層に 50 nm 以上の厚みで設けられた酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層と

を有することを特徴とする負極。

【請求項 2】 負極集電体と、

この負極集電体に気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも 1 つの方法により形成された負極活物質層と、

この負極活物質層に 50 nm 以上の厚みで設けられた酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層と

を有することを特徴とする負極。

【請求項 3】 前記負極活物質層は、前記負極集電体との界面の少なくとも一部において前記負極集電体と合金化していることを特徴とする請求項 2 記載の負極。

【請求項 4】 前記負極活物質層は、ケイ素 (Si) の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 2 記載の負極。

【請求項 5】 前記酸化ケイ素含有層は二酸化ケイ素を含むことを特徴とする請求項 2 記載の負極。

【請求項 6】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化している負極活物質層と、この負極活物質層に 50 nm 以上の厚みで設けられた酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層とを有することを特徴とする電池。

【請求項 7】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極は、負極集電体と、この負極集電体に気相法、液相法および焼結法か

らなる群のうちの少なくとも1つの方法により形成された負極活物質層と、この負極活物質層に50nm以上の厚みで設けられた酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層とを有することを特徴とする電池。

【請求項8】 前記負極活物質層は、前記負極集電体との界面の少なくとも一部において前記負極集電体と合金化していることを特徴とする請求項7記載の電池。

【請求項9】 前記負極活物質層は、ケイ素(Si)の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項7記載の電池。

【請求項10】 前記酸化ケイ素含有層は二酸化ケイ素を含むことを特徴とする請求項7記載の電池。

【請求項11】 前記電解質は、保持体と、溶媒と、電解質塩とを含むことを特徴とする請求項7記載の電池。

【請求項12】 更に、前記正極、負極および電解質を収容するフィルム状の外装部材を備えたことを特徴とする請求項7記載の電池。

【請求項13】 前記正極は、リチウム含有金属複合酸化物を含むことを特徴とする請求項7記載の電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、負極集電体と負極活物質層とを有する負極、およびそれを用いた電池に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、モバイル機器の高性能化および多機能化に伴い、それらの電源である二次電池の高容量化が切望されている。この要求に応える二次電池としてリチウム二次電池がある。しかし、現在におけるリチウム二次電池の代表的な形態である、正極にコバルト酸リチウム、負極に黒鉛を用いた場合の電池容量は飽和状態にあり、大幅な高容量化は極めて困難な状況である。そこで、古くから負極に金属リチウム(Li)を用いることが検討されているが、この負極を実用化するには

、リチウムの析出溶解効率の向上およびデンドライト状の析出形態の制御などを図る必要がある。

### 【0003】

その一方で、最近、ケイ素（Si）あるいはスズ（Sn）などを用いた高容量の負極の検討が盛んに行われている。しかし、これらの負極は充放電を繰り返すと、負極活性物質の激しい膨張および収縮により粉碎して微細化し、集電性が低下したり、表面積の増大に起因して電解液の分解反応が促進され、サイクル特性は極めて劣悪であった。そこで、気相法、液相法あるいは焼結法などにより負極集電体に負極活性物質層を形成した負極も検討されている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3参照。）。これによれば、粒子状の負極活性物質およびバインダーなどを含むスラリーを塗布した従来の塗布型負極に比べて微細化を抑制することができると共に、負極集電体と負極活性物質層とを一体化することができる。負極における電子伝導性が極めて良好となり、容量的にもサイクル寿命的にも高性能化が期待されている。また、従来は負極中に存在した導電材、バインダーおよび空隙などを低減または排除することができるので、本質的に負極を薄膜化することが可能となる。

### 【0004】

#### 【特許文献1】

特開平8-50922号公報

#### 【特許文献2】

特許第2948205号公報

#### 【特許文献3】

特開平11-135115号公報

### 【0005】

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、気相法、液相法あるいは焼結法により負極集電体に負極活性物質層を形成した負極も、塗布型負極と同様に、高温において保存すると、電解質と反応し、電池の内部抵抗の上昇や容量低下を誘発してしまうという問題があった。

## 【0006】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、優れた高温保存特性を得ることができる負極、およびそれを用いた電池を提供することにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明による第1の負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化している負極活物質層と、この負極活物質層に50nm以上の厚みで設けられた酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層とを有するものである。

## 【0008】

本発明による第2の負極は、負極集電体と、この負極集電体に気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により形成された負極活物質層と、この負極活物質層に50nm以上の厚みで設けられた酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層とを有するものである。

## 【0009】

本発明による第1の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化している負極活物質層と、この負極活物質層に50nm以上の厚みで設けられた酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層とを有するものである。

## 【0010】

本発明による第2の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極は、負極集電体と、この負極集電体に気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により形成された負極活物質層と、この負極活物質層に50nm以上の厚みで設けられた酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層とを有するものである。

## 【0011】

本発明による第1および第2の負極では、酸化ケイ素含有層が50nm以上の厚みで設けられているので、高温における負極活物質層と電解質との反応が抑制

される。

### 【0012】

本発明による第1および第2の電池では、本発明の負極を用いているので、高温における負極活性物質層と電解質との反応が抑制されることにより、優れた高温保存特性が得られる。

### 【0013】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

### 【0014】

図1は、本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を分解して表すものである。この二次電池は、正極リード11および負極リード12が取り付けられた電極巻回体20をフィルム状の外装部材30A, 30Bの内部に収容したものであり、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

### 【0015】

正極リード11および負極リード12は、それぞれ、後述する正極集電体21Aおよび負極集電体22Aの長手方向における端部に取り付けられたものであり、外装部材30A, 30Bの内部から外部に向かい例えは同一方向に導出されている。正極リード11および負極リード12は、例えは、アルミニウム(A1), 銅(Cu), ニッケル(Ni)あるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

### 【0016】

外装部材30A, 30Bは、例えは、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に張り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材30A, 30Bは、例えは、ポリエチレンフィルム側と電極巻回体20とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材30A, 30Bと正極リード11および負極リード12との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム31が挿入されている。密着フィルム31は、正極リード11および負極リード12に対して密着性を有する材料、例えは、ポリエチレン、ポリプロピ

レン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

### 【0017】

なお、外装部材30A、30Bは、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

### 【0018】

図2は、図1に示した電極巻回体20のI I - I I線に沿った断面構造を表すものである。電極巻回体20は、正極21と負極22とをセパレータ23および電解質層24を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ25により保護されている。

### 【0019】

正極21は、例えば、正極集電体21Aと、正極集電体21Aに設けられた正極活物質層21Bとを有している。正極活物質層21Bは、正極集電体21Aの両面に形成されていてもよく、片面に形成されていてもよい。正極集電体21Aは、例えば、アルミニウム、ニッケルあるいはステンレスなどにより構成されている。

### 【0020】

正極活物質層21Bは、例えば、正極活物質としてリチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電材およびポリフッ化ビニリデンなどのバインダーを含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料としては、例えば、一般式 $Li_xMIO_2$ で表されるリチウム含有金属複合酸化物が好ましい。リチウム含有金属複合酸化物は、高電圧を発生可能であると共に、高密度であるため、二次電池の更なる高容量化を図ることができるからである。なお、M Iは1種類以上の遷移金属であり、例えばコバルト(Co)およびニッケルのうちの少なくとも一方が好ましい。xは電池の充放電状態によって異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲内の値である。このようなリチウム含有金属複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ あるいは $LiNiO_2$ などが挙げられる

。

## 【0021】

負極22は、例えば、負極集電体22Aと、負極集電体22Aに設けられた負極活物質層22Bと、負極活物質層22Bに設けられた酸化ケイ素含有層22Cとを有している。負極集電体22A、負極活物質層22Bおよび酸化ケイ素含有層22Cはこの順に積層されており、酸化ケイ素含有層22Cの側が正極21の正極活物質層21Bと対向するように配置されている。負極活物質層22Bおよび酸化ケイ素含有層22Cは、負極集電体22Aの両面に形成されていてもよく、片面に形成されていてもよい。

## 【0022】

負極集電体22Aは、例えば、銅(Cu)、ステンレス、ニッケル、チタン(Ti)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)あるいはアルミニウムなどにより構成することが好ましく、中でも、負極活物質層22Bとの合金化を起こしやすい金属により構成した方がより好ましい場合もある。例えば、後述するように負極活物質層22Bがケイ素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含む場合には、銅、チタン、アルミニウムあるいはニッケルなどが合金化しやすい材料として挙げられる。なお、負極集電体22Aは、単層により構成してもよいが、複数層により構成してもよい。その場合、負極活物質層22Bと接する層を負極活物質層22Bと合金化しやすい金属材料により構成し、他の層を他の金属材料により構成するようにしてもよい。

## 【0023】

負極活物質層22Bは、例えば、気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により形成されたものであり、負極活物質を含んで構成されている。これにより、充放電に伴う負極活物質層22Bの膨張・収縮による破壊を抑制することができると共に、負極集電体22Aと負極活物質層22Bとを一体化することができ、負極22における電子伝導性を向上させることができるようにになっている。また、従来の塗布型負極と異なり、バインダーおよび空隙などを低減または排除でき、薄膜化することも可能となっている。この負極活物質層22Bは、負極集電体22Aとの界面の少なくとも一部において負極集電

体22Aと合金化していることが好ましい。具体的には、界面において負極集電体22Aの構成元素が負極活物質層22Bに、または負極活物質の構成元素が負極集電体22Aに、またはそれらが互いに拡散していることが好ましい。この合金化は、負極活物質層22Bを気相法、液相法あるいは焼結法により形成する際に同時に起こることが多いが、更に熱処理が施されることにより起こったものでもよい。なお、本明細書では、上述した元素の拡散も合金化の一形態に含める。

#### 【0024】

負極活物質としては、ケイ素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことが好ましい。ケイ素の単体および化合物は、リチウムなどと合金を形成可能であり、かつリチウムを吸蔵・離脱する能力が大きく、組み合わせによっては、従来の黒鉛と比較して負極22のエネルギー密度を高くすることができると共に、空気酸化させるなどにより容易に酸化ケイ素含有層22Cを形成することができるからである。ケイ素の化合物としては、例えば、 $\text{SiB}_4$ 、 $\text{SiB}_6$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$ 、 $\text{Ni}_2\text{Si}$ 、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{NiSi}_2$ 、 $\text{CaSi}_2$ 、 $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{Cu}_5\text{Si}$ 、 $\text{FeSi}_2$ 、 $\text{MnSi}_2$ 、 $\text{NbSi}_2$ 、 $\text{TaSi}_2$ 、 $\text{VSi}_2$ 、 $\text{WSi}_2$ 、 $\text{ZnSi}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_v$  ( $0 < v \leq 2$ ) あるいは $\text{LiSiO}$ が挙げられる。

#### 【0025】

負極活物質としては、更に、スズ、ゲルマニウム(Ge) または炭素(C) の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含んでいてもよい。但し、負極22のリチウムの吸蔵・離脱による容量の50%以上がケイ素の単体または化合物の反応によるもので占められるようにすることが好ましい。

#### 【0026】

酸化ケイ素含有層22Cは、酸化ケイ素を含んで構成されており、高温における負極活物質層22Bと後述の電解液との反応を抑制し、電池の内部抵抗の上昇や容量低下を防止するためのものである。酸化ケイ素含有層22Cは、負極活物質層22Bの表面の少なくとも一部に設けられていればよく、全面に設けられている必要はない。例えば、島状に設けられていてもよく、負極活物質層22Bを

露出させる開口を有していてもよい。酸化ケイ素含有層22Cの厚みは、50nm以上であることが好ましい。より高温、例えば、80℃以上でも、負極活物質層22Bと電解液との反応を抑制することができるからである。酸化ケイ素は、二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)、一酸化ケイ素(SiO)あるいは非化学量論組成のいずれでもよいが、中でも、二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)を含むことが好ましい。一酸化ケイ素はリチウムを吸蔵・離脱するので、充放電に伴う膨張・収縮により負極活物質層22Bの表面から脱落しやすいのに対して、二酸化ケイ素はその虞が少ないからである。なお、酸化ケイ素含有層22Cに限らず、負極活物質層22B中にも酸化ケイ素を含んでいてもよい。但し、酸化ケイ素含有層22Cにおける濃度の方が負極活物質層22Bにおける濃度よりも高いことが好ましい。

### 【0027】

セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ23は、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンにより構成されている。

### 【0028】

電解質層24は、保持体に電解液を分散あるいは保持させたいわゆるゲル状の電解質となるものである。ゲル状の電解質は、電池の漏液あるいは高温における膨れを防止することができるので好ましい。保持体は、例えば高分子材料により構成されている。高分子材料としては、例えばブロック共重合体であるポリフッ化ビニリデンが挙げられる。

### 【0029】

電解液は、例えば、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩であるリチウム塩と含んでおり、必要に応じて添加剤を含んでいてもよい。溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートあるいはエチルメチルカーボネート等の有機溶媒が挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上を混合して用いてもよい。

### 【0030】

リチウム塩としては、例えば、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>あるいはLiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>が挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上を混合して用いてもよ

い。

### 【0031】

このような構成を有する二次電池は、例えば次のようにして製造することができる。

### 【0032】

まず、例えば、正極活物質と導電材とバインダーとを混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンなどの分散媒に分散させて正極合剤スラリーとしたのち、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aの両面あるいは片面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層21Bを形成し、正極21を作製する。

### 【0033】

次いで、気相法または液相法により、負極活物質、例えば、ケイ素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を負極集電体22Aに堆積させることにより負極活物質層22Bを形成する。また、粒子状の負極活物質を含む前駆層を負極集電体22Aに形成したのち、これを焼結させる焼結法により負極活物質層22Bを形成してもよいし、気相法、液相法および焼結法のうちの2つまたは3つの方法を組み合わせて負極活物質層22Bを形成するようにしてもよい。このように気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により負極活物質層22Bを形成することにより、場合によっては、負極集電体22Aとの界面の少なくとも一部において負極集電体22Aと合金化した負極活物質層22Bが形成される。なお、負極集電体22Aと負極活物質層22Bとの界面をより合金化させるために、更に真空雰囲気下または非酸化性雰囲気下で熱処理を行うようにしてもよい。特に、負極活物質層22Bを後述する鍍金により形成する場合、負極活物質層22Bは負極集電体22Aとの界面においても合金化しにくい場合があるので、必要に応じてこの熱処理を行うことが好ましい。また、気相法により形成する場合においても、負極集電体22Aと負極活物質層22Bとの界面をより合金化させることにより特性を向上させることができる場合があるので、必要に応じてこの熱処理を行うことが好ましい。

### 【0034】

なお、気相法としては、負極活物質の種類によって物理堆積法あるいは化学堆

積法を用いることができ、具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱CVD（Chemical Vapor Deposition；化学気相成長）法あるいはプラズマCVD法等が利用可能である。液相法としては電解鍍金あるいは無電解鍍金等の公知の手法が利用可能である。焼結法に関する公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼結法、反応焼結法あるいはホットプレス焼結法が利用可能である。

#### 【0035】

負極活物質層22Bを形成したのち、負極活物質層22Bに蒸着法あるいはスパッタ法などにより、酸化ケイ素、例えば、二酸化ケイ素よりなる酸化ケイ素含有層22Cを形成し、負極22を作製する。あるいは、負極活物質層22Bを酸素含有雰囲気中で酸化させたり、負極活物質層22Bを電解液と電気化学反応させることによって形成してもよい。

#### 【0036】

続いて、例えば、正極21および負極22のそれぞれに、保持体に電解液を保持させた電解質層24を形成したのち、正極集電体21Aに正極リード11を溶接により取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード12を溶接により取り付ける。

#### 【0037】

次いで、電解質層24を形成した正極21と負極22とをセパレータ23を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ25を接着して電極巻回体20を形成する

#### 【0038】

最後に、例えば、外装部材30A、30Bの間に電極巻回体20を挟み込み、外装部材30A、30Bの外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード11および負極リード12と外装部材30A、30Bとの間には密着フィルム31を挿入する。これにより、図1および図2に示した二次電池が完成する。

#### 【0039】

この二次電池は次のように作用する。

## 【0040】

この二次電池では、充電を行うと、正極21からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して負極22に吸収される。放電を行うと、例えば、負極22からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して正極21に吸収される。ここでは、負極活物質層22Bに酸化ケイ素含有層22Cが50nm以上の厚みで設けられているので、高温において保存しても、負極活物質層22Bと電解液との反応が抑制される。

## 【0041】

このように本実施の形態では、負極活物質層22Bの正極21と対向する側に、酸化ケイ素含有層22Cを50nm以上の厚みで設けるようにしたので、高温において、負極活物質層22Bと電解液との反応を抑制することができ、電池の内部抵抗の上昇や容量低下を防止することができる。すなわち、優れた高温保存特性を得ることができる。

## 【0042】

## 【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について、図1および図2を参照し、同一の符号を用いて説明する。

## 【0043】

実施例1～3として、まず、正極活物質である平均粒径5μmのコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)の粉末と、導電材であるカーボンブラックと、バインダーであるポリフッ化ビニリデンとを、コバルト酸リチウム：カーボンブラック：ポリフッ化ビニリデン=92:3:5の質量比で混合し、これを分散媒であるN-メチルピロリドンへ投入して正極合剤スラリーとし、厚み20μmのアルミニウムよりなる正極集電体21Aに塗布して乾燥させ、加圧することにより正極活物質層21Bを形成し、正極21を作製した。

## 【0044】

また、電解銅箔よりなる厚み25μmの負極集電体22Aに真空蒸着法により非晶質ケイ素よりなる厚み3.0μmの負極活物質層22Bを形成したのち、負極活物質層22Bに、RFスパッタ法によって酸化ケイ素よりなる酸化ケイ素含

有層22Cを形成し、負極22を作製した。その際、酸化ケイ素含有層22Cの厚みは、実施例1～3で表1に示したように変化させた。得られた負極22をXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy; X線光電子分光法) およびAES (Auger Electron Spectroscopy; オージェ電子分光法) により分析したところ、負極活物質層22Bが、負極集電体22Aとの界面の少なくとも一部において負極集電体22Aと合金化していることが確認された。

### 【0045】

【表1】

	負極の構成		高温保存後の放電容量維持率(%)		
	負極活物質層	酸化ケイ素含有層の厚み(nm)	40°C	60°C	80°C
実施例1	Si蒸着	50	92	85	77
実施例2	Si蒸着	100	94	90	88
実施例3	Si蒸着	300	93	90	89
比較例1	Si蒸着	0	92	82	75
比較例2	Si蒸着	30	92	83	73
比較例3	Si塗布	100	89	74	65
比較例4	Si塗布	0	88	75	64

### 【0046】

次いで、エチレンカーボネート42.5質量%と、プロピレンカーボネート42.5質量%と、リチウム塩であるLiPF<sub>6</sub>15質量%とからなる電解液30質量%に、重量平均分子量60万のブロック共重合であるポリフッ化ビニリデン10質量%と、高分子材料の溶剤であるジメチルカーボネート60質量%とを混合して溶解させた前駆体溶液を正極21および負極22のそれぞれに塗布し、常温で8時間放置してジメチルカーボネートを揮発させることにより、正極21お

より負極22のそれぞれの上に電解質層24を形成した。

#### 【0047】

次いで、正極21と負極22とを帯状に切断し、正極21に正極リード11を取り付けると共に、負極22に負極リード12を取り付けた。その後、電解質層24が形成された正極21と負極22とを積層して積層体とし、この積層体を巻回することにより電極巻回体20を形成した。

#### 【0048】

最後に、この電極巻回体20を、アルミラミネートフィルムよりなる外装部材30A, 30Bの間に挟み、減圧下で熱融着することにより密閉した。その際、正極リード11および負極リード12と外装部材30A, 30Bとの間に樹脂よりなる密着フィルム31を挿入した。以上により、図1および図2に示した二次電池を得た。

#### 【0049】

得られた実施例1～3の二次電池について、次のようにして高温保存特性を調べた。まず、 $1\text{ mA}/\text{cm}^2$  の定電流密度で、電池電圧が4.2Vに達するまで定電流充電を行ったのち、4.2Vの定電圧で電流密度が $0.02\text{ mA}/\text{cm}^2$  に達するまで定電圧充電を行った。このとき、予め計算により求めた正極21および負極22の充放電容量に基づいて負極利用率を90%と設定し、金属リチウムが析出しないようにした。その後、 $1\text{ mA}/\text{cm}^2$  の定電流密度で電池電圧が2.5Vに達するまで定電流放電を行い、高温保存前の放電容量を測定した。1サイクル充放電を行ったのち、1サイクル目の充電と同様の条件で定電流充電を行った。次いで、40℃, 60℃または80℃のオーブンで7日間保存したのち、 $1\text{ mA}/\text{cm}^2$  の定電流密度で、電池電圧が2.5Vに達するまで定電流放電を行い、高温保存後の放電容量を測定した。そして、高温保存後の放電容量維持率(%)として、高温保存前の放電容量に対する高温保存後の放電容量の比率を算出した。得られた結果を表1に示す。なお、充放電は、いずれも25℃の環境下で行った。

#### 【0050】

実施例1～3に対する比較例1, 2として、酸化ケイ素含有層の厚みを表1に

示したように変えたことを除き、他は実施例1と同様にして二次電池を作製した。また、実施例1～3に対する比較例3，4として、負極活物質層を塗布することにより形成すると共に、酸化ケイ素含有層の厚みを表1に示したように変えたことを除き、他は実施例1～3と同様にして二次電池を作製した。その際、負極活物質層は、負極活物質である平均粒径1μmのケイ素粉末70質量%と、負極活物質および導電材であるアセチレンブラック3質量%および平均粒径5μmの鱗片状人造黒鉛20質量%と、バインダーであるポリフッ化ビニリデン7質量%とを混合し、これを分散媒であるN-メチルピロリドンへ投入して負極合剤スラリーとし、負極集電体に塗布し乾燥させ加圧することにより形成した。比較例1～4の二次電池についても、実施例1～3と同様にして高温保存特性を調べた。その結果も表1に合わせて示す。

### 【0051】

表1から分かるように、酸化ケイ素含有層22Cの厚みが50nm以上の実施例1～3の方が、50nm未満の比較例1，2に比べて、高温保存後の放電容量維持率について高い値が得られた。これに対して、負極活物質層を塗布により形成した比較例3，4では、100nmの厚みの酸化ケイ素含有層を有する比較例3と、酸化ケイ素含有層がない比較例4で、高温保存後の放電容量維持率についてほとんど差がなかった。すなわち、負極活物質層22Bに、厚みが50nm以上の酸化ケイ素含有層22Cを設けるようにすれば、高温保存特性を向上させることができることが分かった。

### 【0052】

なお、上記実施例では、負極活物質層22Bを真空蒸着法により形成するようにしたが、他の気相法により形成しても同様の結果を得ることができる。また、液相法あるいは焼結法により形成しても同様の結果を得ることができる。

### 【0053】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、いわゆるゲル状の電解質を用いる場合について説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、

例えば、液状の電解質である電解液、イオン伝導性を有する固体電解質、固体電解質と電解液とを混合したもの、あるいは固体電解質とゲル状の電解質とを混合したものが挙げられる。

#### 【0054】

なお、固体電解質には、例えば、イオン伝導性を有する高分子材料に電解質塩を分散させた高分子固体電解質、またはイオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質を用いることができる。このとき、高分子材料としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物を単独あるいは混合して、または分子中に共重合させて用いることができる。また、無機固体電解質としては、窒化リチウムあるいはリン酸リチウムなどを用いることができる。

#### 【0055】

また、上記実施の形態および実施例では、負極活物質層22Bに酸化ケイ素含有層22Cを設けるようにしたが、酸化ケイ素含有層は負極活物質層の正極側に位置していればよく、例えば、負極活物質層と酸化ケイ素含有層との間に他の層が挿入されていてもよい。

#### 【0056】

更に、上記実施の形態および実施例では、負極集電体22Aに負極活物質層22Bを形成するようにしたが、負極集電体と負極活物質層との間に、他の層を形成するようにしてもよい。

#### 【0057】

加えて、上記実施の形態および実施例では、巻回ラミネート型の二次電池について説明したが、本発明は、積層ラミネート型の二次電池についても同様に適用することができる。加えて、いわゆる円筒型、角型、コイン型、ボタン型、薄型、大型などの二次電池についても適用することができる。その場合、フィルム状の外装部材に代えて鉄缶あるいはアルミ缶などを用いることができる。また、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

#### 【0058】

**【発明の効果】**

以上説明したように請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の負極、または、請求項6ないし請求項13のいずれか1項に記載の電池によれば、負極活性物質層に酸化ケイ素を含む酸化ケイ素含有層を50nm以上の厚みで設けるようにしたので、高温において、負極活性物質層と電解質との反応を抑制することができ、電池の内部抵抗の上昇や容量低下を防止することができる。すなわち優れた高温保存特性を得ることができる。

**【図面の簡単な説明】****【図1】**

本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す分解斜視図である。

**【図2】**

図1に示した電極巻回体のI—I—I—I線に沿った構成を表す断面図である。

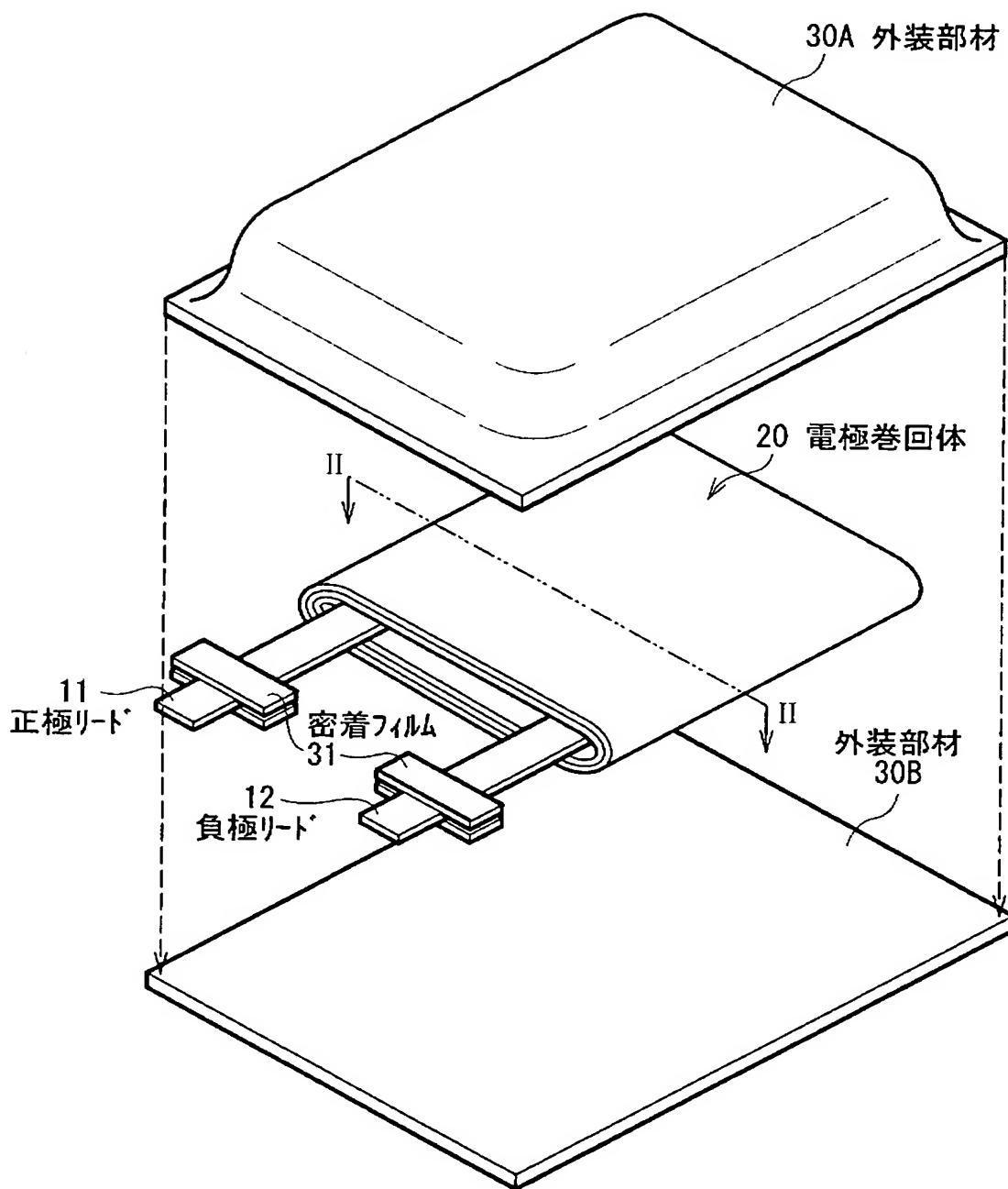
**【符号の説明】**

1 1…正極リード、1 2…負極リード、2 0…電極巻回体、2 1…正極、2 1 A…正極集電体、2 1 B…正極活性物質層、2 2…負極、2 2 A…負極集電体、2 2 B…負極活性物質層、2 2 C…酸化ケイ素含有層、2 3…セパレータ、2 4…電解質層、2 5…保護テープ、3 0 A、3 0 B…外装部材、3 1…密着フィルム

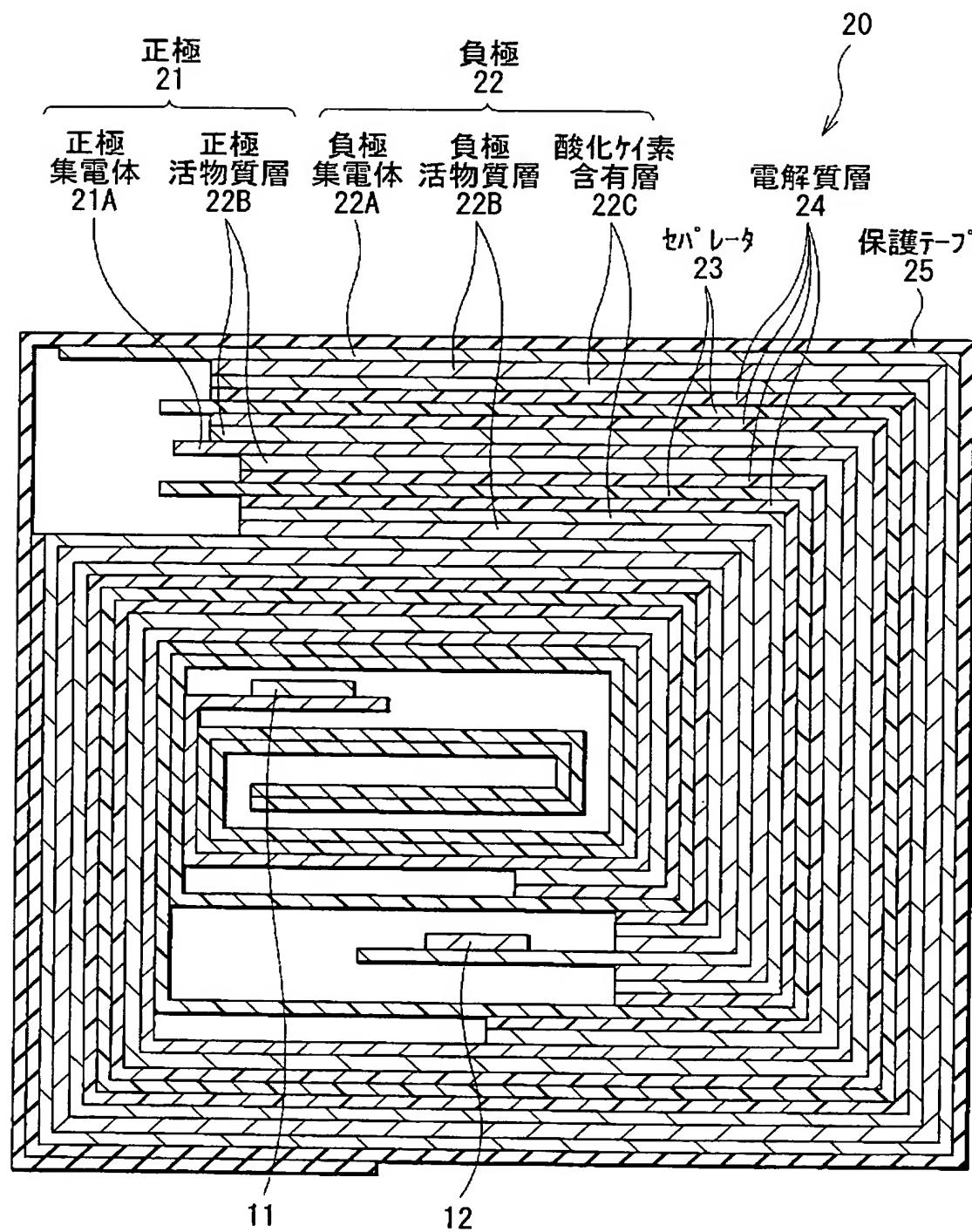
【書類名】

図面

【図 1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた高温保存特性を得ることができる負極、およびそれを用いた電池を提供する。

【解決手段】 正極21と負極22とをセパレータ23および保持体に電解液を保持した電解質層24を介して積層し巻回した巻回電極体20を有する。負極22は、負極集電体22Aと負極活性物質層22Bと酸化ケイ素含有層22Cとを有している。負極活性物質層22Bは、Siあるいはこの合金を含み、気相法、液相法または焼結法で形成されたものであり、負極集電体22Aとの界面の少なくとも一部において負極集電体22Aと合金化していることが好ましい。酸化ケイ素含有層22Cは、酸化ケイ素を含み、厚みが50nm以上である。酸化ケイ素含有層22Cにより、高温における負極活性物質層22Bと電解液との反応が抑制される。

【選択図】 図2

特願2002-335052

出願人履歴情報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号  
氏 名 ソニー株式会社